

14

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/099905 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 65/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05234

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Mai 2003 (19.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 23 067.6 24. Mai 2002 (24.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEIER, Anton**  
[DE/BE]; Magnoliaaan 21, B-2950 Kapellen (BE).  
**MENGER, Volkmar** [DE/DE]; Kaiserstuhl 39, 67434  
Neustadt (DE). **SIGWART, Christoph** [DE/DE];  
Siegfriedstrasse 14, 69198 Schriesheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAHYDROFURANE WITH LOW COLOUR INDICES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN MIT NIEDRIGEN FARBZAHLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polytetrahydrofurane, tetrahydrofurane copolymers, their mono or diesters, in addition to the mono or diesters of polytetrahydrofurane with low colour indices, in the presence of a catalyst. According to said method, raw tetrahydrofurane, produced in the conventional manner, is converted into pure tetrahydrofurane by distillation, the latter being subsequently subjected to an essentially complete hydrogenation and the highly pure tetrahydrofurane that has thus been obtained is used immediately after its production for polymerisation.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, deren Mono- oder Diestern sowie den Mono- oder Diestern von Polytetrahydrofuran mit niedrigen Farbzahlen in Gegenwart eines Katalysators, bei dem in an sich bekannter Weise hergestelltes Roh-Tetrahydrofuran destillativ in Rein-Tetrahydrofuran übergeführt, dieses anschliessend einer im wesentlichen vollständigen Hydrierung unterworfen und das so erhaltene hochreine Tetrahydrofuran unmittelbar nach seiner Herstellung zu der Polymerisation verwendet wird.

WO 03/099905 A1

Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran mit niedrigen Farbzahlen

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, deren Mono- oder Diestern sowie den Mono- oder Diestern von Polytetrahydrofuran  
10 mit niedriger Farbzahl.

Polytetrahydrofuran - im folgenden kurz PTHF genannt -, das auch als Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt verwendet  
15 und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, wie auch manche seiner Derivate, in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben (Deinken) von Altpapier.

20

PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran - im folgenden kurz THF genannt - an geeigneten Katalysatoren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien kann die Kettenlänge der Polymerketten gesteuert werden und so  
25 das mittlere Molekulargewicht auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Solche Reagenzien werden Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene" genannt. Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder beide Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden. Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs ein-  
30 gebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogen wie auch als Comonomer bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie die Dialkohole. Dies können beispielsweise  
40 Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere 1,2-Alkylenoxide, wie zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comono-  
45 mere führt zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren und ermöglicht es auf diese Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

Als Katalysatoren der Polymerisation von THF zu PTHF im Produktionsmaßstab sind saure Katalysatoren geeignet. Diese haben allerdings den Nachteil, daß die Polymerisate mit gelb bis bräunlichen Verfärbungen erhalten werden. Diese Verfärbungen hängen neben  
5 Produktionsparametern, wie der Temperatur, insbesondere auch von der Qualität des eingesetzten THF ab. THF in technischer Qualität enthält verschiedene Verunreinigungen in Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm. Mehrere Verunreinigungen führen bei der Polymerisation von THF zu den oben genannten Verfärbungen. Mit den unvor-  
10 teilhaften Verfärbungen geht gleichzeitig eine verringerte Reaktionsfähigkeit bei der Herstellung von Polyestern oder Polyurethanen aus PTHF einher.

Es ist bislang nicht vollständig geklärt, welche Verunreinigungen  
15 in welchem Ausmaß zur Farbbildung beitragen. Bekannt ist seit längerem der negative Einfluß von Aldehyden, wie Propionaldehyd und Butyraldehyd. Ebenso kann Dihydrofuran zu Verfärbungen führen. Des weiteren führen auch THF-Hydroperoxide zu Verfärbungen während der Polymerisation. Diese Peroxide werden leicht durch  
20 Reaktion von THF mit Sauerstoff gebildet. Die Bildung dieser unerwünschten Peroxide kann bei der Herstellung von THF, bei dessen Reindestillation oder auch bei der Lagerung vor der Polymerisation zu PTHF erfolgen. Deshalb wird bei der Herstellung sowie bei der Lagerung von Rein-THF mit Inertgas gearbeitet, um den  
25 Kontakt des THF mit Sauerstoff zu minimieren. Im Produktionsmaßstab wird hierbei üblicherweise Stickstoff technischer Qualität verwendet, das als Verunreinigung Sauerstoff in Konzentrationen von 10-200 ppm enthält. Hochreiner sauerstofffreier Stickstoff oder ein anderes sauerstofffreies Inertgas wie z.B. Argon wäre  
30 hier von Vorteil, würde allerdings zu erheblich höheren Kosten führen. Bei der Lagerung von THF in einem mit Stickstoff abgedeckten Tank ist ferner zu bedenken, daß technischen Störungen der Zutritt kleiner Mengen Luft vorkommen kann. Dies führt zu einer Verunreinigung des THF mit Sauerstoff und dadurch zur  
35 Bildung von Peroxiden.

Es sind daher im Stand der Technik bereits verschiedene Anstrengungen unternommen worden, um das zur Polymerisation verwendete technische THF so vorzubehandeln, daß die Verunreinigungen ver-  
40 ringert werden. So ist aus der DE-A-2 801 792 bekannt, THF vor der Polymerisation mit starken Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren, Silicagel und/oder Bleicherden zu behandeln, wodurch Polymerisate mit verbesserter Farbzahl erhalten werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Behandlungsmethode nicht in jedem Fall  
45 reproduzierbar auf jede verfügbare technische Qualität von THF anwendbar ist.

In der JP-A-61-200979 wird ein Verfahren zur Herstellung von Rein-THF aus technischem THF beschrieben, das noch Verunreinigungen von zumindest n-Butyraldehyd und Dihydrofuran enthält. Als weitere Verunreinigung kann beispielsweise Wasser vorhanden sein.

5 Der Druckschrift ist zu entnehmen, daß die Verunreinigungen in Konzentrationen von etwa 500 ppm vorliegen. Die Überführung dieses technischen THFs, das im folgenden für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch als Roh-THF bezeichnet wird, erfolgt über eine Hydrierung in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Nach

10 dieser Hydrierung wird das so erhaltene Reaktionsprodukt destillativ gereinigt und dabei auch von dem eventuell enthaltenen Wasser befreit. Das nach der Hydrierung und anschließender Destillation gewonnene THF weist eine Reinheit von 99,9 % auf und enthält noch gewisse Mengen von n-Butyraldehyd sowie Dihydro-

15 furan. Eine vollständige Beseitigung dieser Verunreinigungen gelingt bei dieser Vorgehensweise nicht.

Im Patent US 4,257,961 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem nach dem Reppe-Verfahren (Acetylen und Formaldehyd) hergestelltes

20 Roh-THF in einer mehrstufigen Destillation gereinigt wird. Während dieser mehrstufigen Destillation wird die Konzentration an Methacrolein, Dihydrofuran, Propionaldehyd und Butyraldehyd durch eine Hydrierungsstufe verringert. Die Hydrierung erfolgt hierbei mit Raney-Nickel (Suspension) als Katalysator. Die gebildeten

25 Hydrierprodukte werden in einer nachfolgenden Destillation entfernt. Wie die genannten Versuchsergebnisse zeigen, werden hierbei die Konzentrationen der störenden Stoffe verringert. Eine vollständige Beseitigung gelingt nicht.

30 Daneben sind im Stand der Technik verschiedene Verfahren zur Herstellung von hochreinem THF über aufwendige Destillationsverfahren bekannt. Wegen der ähnlichen Siedepunkte ist jedoch eine vollständige Abtrennung der Verunreinigungen auch mit hohem Destillationsaufwand nicht möglich.

35 Der Einsatz von THF mit geringem Sauerstoffgehalt zur Herstellung von PTHF mit verringerter Farbzahl ist z.B. in JP 84-264636 beschrieben. Hier wird die Polymerisation von THF unter Inertgasatmosphäre beschrieben, wobei die Sauerstoffkonzentration in den

40 Einsatzstoffen unter 30 ppm liegt.

Bei keinem der bisher beschriebenen Verfahren gelingt es, die störenden, sogenannten ungesättigten Verunreinigungen wie Aldehyde, Dihydrofuran, Sauerstoff, Methacrolein und THF-Hydro-

45 peroxide vollständig zu reduzieren (< 1 ppm je Substanz) und so-

mit dem PTHF-Herstellprozess ein THF zuzuführen, dass praktisch frei von diesen Verunreinigungen ist.

Da jedoch bereits geringe Mengen dieser Verunreinigungen einen  
5 Einfluß auf die Farbzahl des PTHF haben, bestand die Aufgabe, ein  
einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von hoch-  
reinem THF bereitzustellen, das im wesentlichen frei von diesen  
ungesättigten Verbindungen ist und das zur Herstellung von PTHF  
mit sehr niedriger Farbzahl und zur Herstellung von THF-Copolyme-  
10 ren, deren Mono- und Diestern sowie den Mono- oder Diestern von  
PTHF geeignet ist.

Unter hochreinem THF wird im Rahmen dieser Erfindung ein solches  
THF verstanden, das im wesentlichen frei ist von Aldehyden,  
15 Dihydrofuran, Methacrolein, Sauerstoff und THF-Peroxiden. Unter  
im wesentlichen frei von diesen störenden Verunreinigungen wird  
ihr Anteil in einem Konzentrationsbereich von < 1 ppm je Substanz  
verstanden.

20 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem in an sich  
bekannter Weise hergestelltes Roh-Tetrahydrofuran destillativ in  
Rein-Tetrahydrofuran übergeführt, dieses anschliessend einer im  
wesentlichen vollständigen Hydrierung unterworfen und das so  
erhaltene hochreine Tetrahydrofuran unmittelbar nach seiner Her-  
25 stellung zur Polymerisation verwendet wird.

Zunächst wird in an sich bekannter Weise hergestelltes Roh-Tetra-  
hydrofuran destillativ in Rein-Tetrahydrofuran überführt. Geei-  
gnete Destillationsverfahren sind beispielsweise aus DE 37 26 805  
30 bekannt. Durch diese Destillation wird Rein-Tetrahydrofuran mit  
einer Reinheit von >99,9% und einem Gesamtgehalt an sogenannten  
ungesättigten, störenden Verbindungen wie Aldehyden, Dihydro-  
furan, Peroxiden, Sauerstoff von zusammen max. 500 ppm, bevorzugt  
max. 200 ppm, besonders bevorzugt max. 100 ppm erhalten. Rein Te-  
35 trahydrofuran kann zusätzlich zu den vorgenannten ungesättigten,  
störenden Verbindungen max. 500 ppm sonstige Verunreinigungen wie  
zum Beispiel Butyrolacton, Butandiol, Butanol, bevorzugt max.  
200 ppm, besonders bevorzugt max. 100 ppm, enthalten.

40 Dieses Rein-Tetrahydrofuran wird einer Hydrierung unterworfen,  
wobei die genannten störenden, farbbildenden Verunreinigungen im  
wesentlichen vollständigen chemisch beseitigt werden.

Die Bezeichnung "im wesentlichen vollständige Hydrierung" bedeu-  
45 tet dabei ein Entfernen der störenden, sogenannten ungesättigten,  
zuvor genannten Verbindungen auf jeweils < 1 ppm je Substanz.

## 5

Der direkte Einsatz des hydrierten THF zur Polymerisation nach diesem Verfahrens ist jedoch nur dann möglich, wenn die bei der Hydrierung durch Umwandlung der störenden, sogenannten ungesättigten Verbindungen anfallenden NebenkompONENTEN in so geringen Mengen entstehen, dass diese keinen negativen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion sowie auf die Qualität des PTHF haben. Solche bei der Hydrierung entstehenden NebenkompONENTEN können beispielsweise sein:

- 10 - n-Butanol (Hydrierung von n-Butyraldehyd
- iso-Butanol (Hydrierung von iso-Butyraldehyd
- Propanol (Hydrierung von Propionaldehyd)

Diese NebenkompONENTEN entstehen bei der Hydrierung in der gleichen Menge wie die entsprechenden Aldehyde verbraucht werden. In Summe wird die Menge der NebenkompONENTEN also durch diese Reaktion nicht vergrößert. Die Hydrierung von Dihydrofuran sowie THF-Hydroperoxid beeinflusst die Menge der NebenkompONENTEN nicht, da hierbei jeweils THF entsteht.

20 Durch die Hydrierung müssen die im Rein-THF vorliegenden Aldehyde, Dihydrofuran sowie Peroxide vollständig zu den entsprechenden Hydrierprodukten, beispielsweise Alkohole und THF, umgesetzt werden. und zudem sollten keine nennenswerten Nebenreaktionen (z.B. Hydrierung von THF zu Butanol) erfolgen.

Dies erfordert den Einsatz von selektiven und geeigneten Heterogenkatalysatoren sowie milden Hydrierbedingungen. Die Hydrierprodukte und die Verbindungen aus Nebenreaktionen liegen dann in so geringen Mengen vor, dass sie bei Polymerisation des THF zu PTHF keine negativen Einfluß auf die Produktqualität des Polymeren haben.

Für die erfindungsgemäße Hydrierung geeignete Katalysatoren enthalten insbesondere Elemente oder Verbindungen dieser Elemente aus der Gruppe der Übergangsmetalle der Nebengruppen 7 bis 11 des Periodensystems der Elemente. Hier sind beispielsweise Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kupfer, Kobalt, Palladium und Platin zu nennen. Es können auch Mischungen oder Legierungen verschiedener Elemente vorhanden sein. Zusätzlich zu den vorgenannten Elemente können dann auch solche aus den Nebengruppe 6 und 10 des Periodensystems der Elemente, wie z.B. Chrom, Molybdän oder Zink, vorhanden sein.

45 Wenn Katalysatoren verwendet werden, die unedle Metalle, wie z.B. Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer enthalten, ist es zweckmäßig, sie vor dem Einsatz zu Reduzieren, d.h. in die aktive Form zu

## 6

überführen. Dies kann nach dem Fachmann bekannten Methoden, vorzugsweise mit Wasserstoff durchgeführt werden. Die Aktivierung des Katalysators vor der Hydrierung ist generell die bevorzugte Variante.

5

Die Katalysatoren können auch auf einem geeigneten Träger aufgebracht sein. Hier können prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Träger eingesetzt werden, Z.B. solche aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Bimsstein, Bentonit, Magnesiumsilikat, Titanoxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Siliziumcarbid, Aktivkohle, Mullit, Cordierit oder Mischungen davon bestehen. Die hydrieraktiven Komponenten können z.B. durch gemeinsames Fällern von löslichen Komponenten von Hydriermetall und Träger, durch Auffällen, Aufsprühen oder Tränken von löslichen Komponenten von Hydriermetall auf bereits fertigem Träger hergestellt werden. Besonders Lösungen von wässrigen Metallsalzen eignen sich zum Auftragen der aktiven Komponente durch Tränken, Aufsprühen oder andere geeignete Verfahren.

20 Als Metallsalze der VII. - XI. Nebengruppe der Periodensystems der Elemente eignen sich Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitrokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle. Bei Katalysatoren, die mehrere Metalle der VII. - XI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten, können die Metallsalze bzw. deren Lösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden. Die mit Metallsalzlösungen beschichteten bzw. getränkten Träger werden dann in üblicherweise getrocknet (vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C) und wahlweise calciniert  
30 (vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C).

Die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger können dann auch noch durch eine Behandlung im Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, aktiviert werden. Vorzugsweise  
35 besteht der Gasstrom aus 50 - 100 Vol-% Wasserstoff und 0 - 50 Vol-% Stickstoff.

Gut geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind weiterhin auch makroporöse Trägermaterialien. Unter makroporösen  
40 Katalysatoren werden im allgemeinen solche Systeme verstanden, die einen Anteil > 10 % an Poren mit einem Durchmesser von > 100 nm enthalten. Prinzipiell können hierzu alle für die Herstellung von makroporösen Katalysatoren bekannten Trägermaterialien eingesetzt werden.

45

Solche makroporösen Katalysatoren für die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen in Oligo- und Polymeren ist bereits in mehreren Patenten wie z.B. EP 813 906, EP 0653243 oder EP 842699 beschrieben. Diese Schriften enthalten auch Angaben über die Herstellung  
5 solcher Systeme.

Bevorzugte Katalysatoren sind auch solche, bei denen die hydrieraktiven Komponenten als äußere Schale auf einem Träger aufgebracht sind. Dies hat den Vorteil, dass i.A. weniger Aktivmasse  
10 bei gleicher Aktivität vorhanden ist. Der allgemeine Begriff für diese Katalysatoren heißt "Schalenkatalysatoren". Ein Sonderfall dabei ist, wenn die Aktivmasse auf ein festes Gewebe aufgebracht ist. Dieses Gewebe kann z.B. aus Metallnetzen bestehen, die durch Behandlung mit Sauerstoff oberflächlich z.B. Aluminiumoxid be-  
15 schichtet sind, das wiederum als Träger, z.B. für Palladium dient.

Alle anwendbaren Katalysatoren können prinzipiell in Form von Pulvern, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in  
20 Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Strängen, Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäße Hydrierung kann grundsätzlich diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeübt werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird. Dabei kann die Hydrierung in herkömmlichen für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranord-  
30 nungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise, beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren bei Suspensionsfahrweise oder in Rohrreaktoren bzw. Festbettreaktoren bei Festbettfahrweise ausgeführt werden.

35 Die Hydrierung des Rein-Tetrahydrofuran wird bei einer Temperatur von 20 bis 300°C, vorzugsweise 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 50 bis 100°C und einem Druck von 1 bis 300 bar, vorzugsweise 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 1 bis 20 bar durchgeführt.

40 Bei der kontinuierlichen Betriebsweise beträgt die Katalysatorbelastung üblicherweise 0,02 bis 1,0 kg THF / (l Katalysator \* h), bevorzugt 0,02 bis 0,5 kg THF / (l Katalysator \* h), besonders bevorzugt 0,05 bis 0,25 kg THF / (l Katalysator \* h). Als Hydriergase können beliebige Gase eingesetzt werden, die freien  
45 Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an



Katalysatorgiften, beispielsweise Kohlenmonoxid aufweisen.  
Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydrierer gas verwendet.

Diese milden Reaktionsbedingungen und insbesondere die sehr geringen Verweilzeiten bieten bei der technischen Durchführung erhebliche Vorteile, da nur ein kleiner, auf geringe Temperaturen und geringen Druck ausgelegter Reaktor benötigt wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Hydrierung kontinuierlich an fest angeordneten Katalysatoren in Rieselfahr- oder Sumpffahrweise ohne Rückvermischung durchgeführt. Hierbei kann mit einer sehr einfachen und entsprechend kostengünstigen Hydrierapparatur der für den erfindungsgemäßen Effekt notwendigen Umsatz an störenden Verunreinigungen am besten erreicht werden. Weiterhin treten bei den genannten milden Hydrierbedingungen keine nennenswerten Nebenreaktionen auf, die zu einem Anstieg der Nebenkomponenten im Hydrierer austrag führen würden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird das THF nach der Hydrierung ohne weitere Behandlung und auch ohne vorherige Zwischenlagerung sofort für die Polymerisation zu PTHF eingesetzt. In diesem Fall sind zur Vermeidung einer Kontamination mit Sauerstoff keine besonderen technischen Vorkehrungen wie z.B. ein besonders sauerstofffreies Inertgas nötig.

Da bei der THF-Polymerisation mit den üblichen Polymerisationskatalysatoren meist keine vollständigen Umsätze erhalten werden, wird überschüssiges THF üblicherweise nach der Polymerisation destillativ abgetrennt und in den Prozeß zurückgeführt.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird das nach der Polymerisation abgetrennte und zurückgeführte THF mit frischem Rein-Tetrahydrofuran gemischt der Hydrierung des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt und dann zur Polymerisation zu verwenden.

Außerdem kann die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomeren durchgeführt werden. Die Wahl des geeigneten Telogens und/oder Comonomeren ist bedingt durch das jeweils gewünschte Produkt und dem Fachmann an sich bekannt. Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Rein-Tetrahydrofuran gemeinsam mit einem Telogen und/oder Comonomer hydriert. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Telogen bei der Hydrierung nicht verändert wird. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation mittels Essigsäureanhydrid als Telogen durch-

geführt, wobei sowohl das Rein-Tetrahydrofuran als auch das Essigsäureanhydrid vor der Polymerisation zusammen oder getrennt voneinander hydriert werden. Dadurch werden die Verunreinigungen, die zu schlechten Farbzahlen führen, in beiden Ausgangsstoffen, dem Essigsäureanhydrid wie auch dem Tetrahydrofuran, auf eine Konzentration <1 ppm reduziert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

10

## BEISPIELE

A: Herstellung der für die Beispiele verwendeten Katalysatoren

## 15 Herstellungsbeispiel 1 (Katalysator A)

Siliciumdioxid in Strangform (4mm, BET-Oberfläche 140 m<sup>2</sup>/g) wurde mit einer überstehenden Lösung von Nickel-, Kupfer- und Mangannitrat sowie Phosphorsäure (9,2 Gew.-% Ni, 3,2 Gew.-% Cu, 20 0,8 Gew.-% Mn und 0,65 Gew.-% Phosphorsäure) zweimal 15 Minuten getränkt. Nach jeder Tränkung wurden die Stränge bei 120°C getrocknet und bei 630°C getempert. Der Katalysator A enthielt 21 Gew.-% NiO, 7,3 Gew.-% CuO, 2 Gew.-% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 1,2 Gew.-%

## 25 Herstellungsbeispiel 2 (Katalysator B)

47 g einer wässrigen Palladiumnitratlösung (11 Gew.-% Palladium) wurden mit 680 ml Wasser verdünnt und auf 2253 g eines makroporösen Aluminiumträger in Strangform (4mm Stränge, alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET-Oberfläche 8 m<sup>2</sup>/g) aufgesprüht. Die Trocknung und Temperung erfolgte wie bei Katalysator A beschrieben. Der Katalysator B enthielt 0,22 Gew.-% Palladium.

## Herstellungsbeispiel 3 (Katalysator C)

35

13,8 g einer wässrigen Palladiumnitratlösung (11 Gew.-% Palladium) wurden mit 420 ml Wasser verdünnt und auf 730 g eines makroporösen Aluminiumträger in Kugelform (2-4 mm Kugeln, gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET-Oberfläche 230 m<sup>2</sup>/g) aufgesprüht. Die Trocknung und 40 Temperung erfolgte wie bei Katalysator A beschrieben. Der Katalysator C enthielt 0,21 Gew.-% Palladium.

## Herstellungsbeispiel 4 (Katalysator D)

45 19,8 g einer wässrigen Palladiumnitratlösung (11 Gew.-% Palladium) wurden mit 1000 ml Wasser verdünnt und auf 1042 g eines makroporösen Aluminiumträger in Strangform (1,5 mm Stränge,

gamma/theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET-Oberfläche 85 m<sup>2</sup>/g) aufgesprüht. Die Trocknung und Temperung erfolgte wie bei Katalysator A beschrieben. Der Katalysator D enthielt 0,22 Gew.-% Palladium.

#### 5 Herstellungsbeispiel 5 (Katalysator E)

3255 g einer wässrigen Palladiumnitratlösung (11 Gew.-% Palladium) wurden mit 79 ml Wasser verdünnt und auf 140 kg eines Aluminiumträger in Kugelform (1,5 mm Stränge, gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET-Oberfläche 230 m<sup>2</sup>/g) aufgesprüht. Die Trocknung erfolgte bei 120°C, die anschließende Temperung für 6 Stunden bei 300°C. Der Katalysator G enthielt 0,72 Gew.-% Palladium.

#### Herstellungsbeispiel 6 (Katalysator F)

72,7 g einer Palladiumnitratlösung (11 Gew.-% Palladium) wurden in 4000 ml Wasser und 100 g eines hochmolekularen Natriumpolyacrylats (Aqualic, Fa. BASF) versetzt. Nach 60 Minuten wurde die erhaltenen gelartige Masse mit 5527 g Pseudoböhmit in einem Mix-Muller 70 Minuten verknetet. Während dieser Zeit wurden 200 g einer 25-%igen wässrigen Ammoniaklösung und 900ml Wasser zugegeben. Die Masse wurde in einem Extruder zu 4mmmm Strängen verformt, die anschließend bei 120°C getrocknet und sodann eine Stunde bei 500°C getempert wurden. Der Katalysator A enthielt 0,21 Gew.-% Palladium. Die BET-Oberfläche betrug 235 m<sup>2</sup>/g.

#### Herstellungsbeispiel 7 (Katalysator G)

Katalysator G wird durch Fällung einer Lösung von Cu- und Al-nitrat mit Sodalösung hergestellt. Das bei der Fällung entstehende Fällgut wird abfiltriert, gewaschen und bei 120°C getrocknet. Das getrocknete Pulver wird 2 h bei 250°C calciniert und danach zu Tabletten mit 5 mm Durchmesser verpresst. Diese Tabletten werden 2 h bei 580°C getempert. Der fertige Katalysator enthält 53% CuO und 47% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### B: Herstellung von Rein-Tetrahydrofuran

Rein-Tetrahydrofuran wurde in an sich bekannter Weise aus einem Tetrahydrofuran/Wassergemisch gemäß dem im Beispiel der DE 37 26 805 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Dieses Rein-Tetrahydrofuran wies eine Reinheit von > 99,9 % und folgende Verunreinigungen auf:

45

- Methacrolein	25 ppm
- n-Butyraldehyd	11 ppm

## 11

- iso-Butyraldehyd	8 ppm
- 2,3-Dihydrofuran	12 ppm
- 2,5-Dihydrofuran	6 ppm
- THF-Hydroperoxid	3 ppm
5 - Sonstige	21 ppm

Unter "Sonstige" werden in dieser Anmeldung Verunreinigungen wie z.B. n-Butanol,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methyltetrahydrofuran verstanden, die nachweislich keinen Einfluss auf die Farbzahl im ge-  
10 bildeten PTHF haben und die bei der THF-Hydrierung nicht verändert werden.

B. Hydrierung von Rein-Tetrahydrofuran mit Katalysator A

15 Die Hydrierung von dem wie unter B) beschrieben erhaltenen Rein-Tetrahydrofuran mit verschiedenen Katalysatoren wurde in einem kontinuierlich betriebenen 11-Hydrierreaktor durchgeführt.

Der Reaktor wurde bei allen Versuchen mit 300 ml Katalysator A  
20 befüllt. Dann wurden stündlich 3600 ml (5 min Verweilzeit), 1200 ml (15 min Verweilzeit) bzw. 400 ml (45 min Verweilzeit) Rein-Tetrahydrofuran und stündlich 10 l Wasserstoff zudosiert. Die Hydrierbedingungen sind ebenso wie die Verweilzeiten und die Konzentration der Verunreinigungen des hochreinen Tetrahydro-  
25 furans Tabelle 1 zu entnehmen.

C. Hydrierung von Rein-Tetrahydrofuran mit verschiedenen Katalysatoren

30 Die Hydrierung wurde mit dem unter B) beschriebenen Rein-Tetrahydrofuran mit verschiedenen Katalysatoren in einem kontinuierlich betriebenen 11-Hydrierreaktor durchgeführt.

Der Reaktor wurde bei allen Versuchen mit 300 ml Katalysator be-  
35 füllt. Dann wurden 1200 ml Rein-Tetrahydrofuran (Verweilzeit 45 min) und stündlich 10 l Wasserstoff zudosiert. Die Hydrierungen wurde jeweils bei 60°C, einem Druck von 10 bar und Verweilzeiten von 15 min durchgeführt. Die Verunreinigungen des hochreinen Tetrahydrofurans sind Tabelle 2 zu entnehmen.

40

D. Hydrierung von verschiedenen Rein-Tetrahydrofuran-Qualitäten mit Katalysator A

Die Hydrierung wurde mit verschiedenen Rein-Tetrahydrofuran-Qua-  
45 litäten durchgeführt, die analog zu dem in der DE-A 37 26 805 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Die Hydrierung dieser

Rein-Tetrahydrofuran-Qualitäten wurden mit Katalysator A in einem kontinuierlich betriebenen 1 l-Hydrierreaktor durchgeführt.

Der Reaktor wurde bei allen Versuchen mit 300 ml Katalysator be-  
füllt. Dann wurden 1200 ml Rein-Tetrahydrofuran (Verweilzeit  
45 min) und stündlich 10 l Wasserstoff zudosiert. Die  
Hydrierungen wurde jeweils bei 60°C, einem Druck von 10 bar und  
Verweilzeiten von 15 min durchgeführt. Die Verunreinigungen des  
hochreinen Tetrahydrofurans sind Tabelle 3 zu entnehmen.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Hydrierung des THF mit Katalysator A bei verschiedenen Bedingungen:

	MAC	n-BA	i-BA	2,3-DHF	2,5-DHF	THF-HP	sonstige
30° C, 10 bar, 15 min VWZ	11 ppm	4 ppm	< 1 ppm	4 ppm	5 ppm	< 1 ppm	41 ppm
50° C, 10 bar, 15 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	55 ppm
70° C, 10 bar, 15 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	71 ppm
100° C, 10 bar, 15 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	366 ppm
70° C, 100 bar, 15 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	47 ppm
70° C, 10 bar, 45 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	734 ppm
70° C, 10 bar, 15 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	79 ppm
70° C, 10 bar, 5 min VWZ	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	41 ppm

Methacrolein = MAC                      n-Butyraldehyd = n-BA                      iso-Butyraldehyd = i-BA  
2,3-Dihydrofuran = 2,3-DHF                      2,5-Dihydrofuran = 2,5-DHF                      THF-Hydroperoxid = THF-HP  
VWZ = Verweilzeit

Tabelle 2:

Hydrierung des THF mit verschiedenen Katalysatoren:

Hydrierbedingungen: Temperatur: 60°C  
 Druck: 10 bar  
 Verweilzeit 15 min

	MAC	n-BA	i-BA	2,3-DHF	2,5-DHF	THF-HP	sonstige
Katalysator A	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	62 ppm
Katalysator B	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	81 ppm
Katalysator C	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	62 ppm
Katalysator D	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	54 ppm
Katalysator E	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	61 ppm
Katalysator F	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm	44 ppm

Methacrolein = MAC      n-Butyraldehyd = n-BA      iso-Butyraldehyd = i-BA  
 2,3-Dihydrofuran = 2,3-DHF      2,5-Dihydrofuran = 2,5-DHF      THF-Hydroperoxid = THF-HP

Tabelle 3:

Hydrierung von unterschiedlichen THF-Qualitäten mit Katalysator A:

Hydrierbedingungen: Temperatur: 60°C  
Druck: 10 bar  
Verweilzeit 15 min

	MAC		n-BA		i-BA		2,3-DHF		2,5-DHF		THF-HP		sonstige	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
THF 1	25	<1	11	<1	8	<1	12	<1	6	<1	3	<1	21	62
THF 2	33	<1	12	<1	15	<1	5	<1	4	<1	1	<1	54	104
THF 3	9	<1	7	<1	9	<1	5	<1	4	<1	5	<1	32	95

Methacrolein = MAC                      n-Butyraldehyd = n-BA                      iso-Butyraldehyd = i-BA  
2,3-Dihydrofuran = 2,3-DHF                      2,5-Dihydrofuran = 2,5-DHF                      THF-Hydroperoxid = THF-HP

2



E: Herstellung von PTHF mit hochreinem THF

Hochreines THF wurde unmittelbar nach der erfindungsgemäßen Hydrierung zur PTHF-Herstellung ohne vorherige Lagerung nach der im  
5 folgenden beschriebenen allgemeinen Vorschrift eingesetzt. Die erfindungsgemäß erzielten Polymerisationsergebnisse mit diesem hochreinen THF (Beispiele 1, 2 und 3) wurden verglichen mit den erzielbaren Ergebnissen bei nicht-erfindungsgemäßer Verwendung  
10 von THF-Qualitäten mit Reinheiten > 99,9 %, die vor der Polymerisation nicht hydriert worden waren.

#### Polymerisation von THF

15 Die Versuche zur Polymerisation von THF wurden in einer kontinuierlich betriebenen Umlaufapparatur durchgeführt. Der Reaktor wurde bei allen Versuchen mit 250 ml Montmorillonit-Katalysator (K 306 der Fa. Südchemie) gefüllt. Dann wurde die Apparatur mit einer Mischung von 600 g THF der in Tabelle 4 angegebenen Qualität  
20 taat und 42 g Essigsäureanhydrid gefüllt. Die Mischung wurde so dann von oben nach unten (Rieselfahrweise) über den Katalysator geleitet. Nach einer Verweilzeit von 10 h bei 45°C wurde die Reaktion abgebrochen. Nach destillativer Abtrennung von nicht umgesetzten THF wurde der Reaktionsumsatz und die Farbzahl des gebil-  
25 deten PTHF-Diacetates gemessen.

Die Bestimmung der Farbzahlen wird in den Normen DIN 53 409 und ASTM-S-1209 beschrieben.

30 Die Ergebnisse der Polymerisationen sowie die Verunreinigungen der verwendeten THF-Qualitäten sind Tabelle 4 zu entnehmen.

35

40

45

Tabelle 4:

Herstellung von PTHF mit hochreinem THF

THF	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Beispiel 3
MAC	25	< 1	33	< 1	9	< 1
n-BA	11	< 1	12	< 1	7	< 1
i-BA	8	< 1	15	< 1	9	< 1
2,3-DHF	12	< 1	5	< 1	5	< 1
2,5-DHF	6	< 1	4	< 1	4	< 1
THFP-HP	3	< 1	1	< 1	5	< 1
Sonstige [ppm]	21	62	54	104	32	95
Farbzahl PTHF [Apha]	28	6	44	4	25	4

Methacrolein = MAC

n-Butyraldehyd = n-BA

iso-Butyraldehyd = i-BA

2,3-Dihydrofuran = 2,3-DHF

2,5-Dihydrofuran = 2,5-DHF

THF-Hydroperoxid = THF-HP

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren, deren Mono- oder Diestern sowie den Mono- oder Diestern von Polytetrahydrofuran mit niedrigen Farbzahlen in Gegenwart eines Katalysators, bei dem in an sich bekannter Weise hergestelltes Roh-Tetrahydrofuran destillativ in Rein-Tetrahydrofuran übergeführt, dieses anschließend einer im wesentlichen vollständigen Hydrierung unterworfen und das so erhaltene hochreine Tetrahydrofuran unmittelbar nach seiner Herstellung zu der Polymerisation verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur von 20 bis 300°C, bevorzugt 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 50 bis 100 und einem Druck von 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 20 bar, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Hydrierung ein Katalysator verwendet wird, der ausgewählt ist aus den Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente und deren Oxiden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator auf einen Träger aufgebracht wird, der ausgewählt ist aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Bimsstein, Bentonit, Magnesiumsilikat oder Mischungen davon.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation mittels Essigsäureanhydrid durchgeführt wird und dass sowohl das Rein-Tetrahydrofuran als auch Essigsäureanhydrid vor der Polymerisation zusammen oder getrennt voneinander hydriert werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomeren durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation abgetrenntes und zurückgeführtes Tetrahydrofuran mit frischem Rein-Tetrahydrofuran gemischt der Hydrierung zugeführt und erneut zur Polymerisation verwendet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05234

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 041 790 A (DU PONT) 16 December 1981 (1981-12-16) Ansprüche 1,7 zusammen mit S. 1 Z. 8, S. 2 Z. 4 example 1	1-7
X	US 6 201 137 B1 (KUBOTA TOSHIRO ET AL) 13 March 2001 (2001-03-13) comparative example 2 column 1, line 56-60	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 030 (C-400), 29 January 1987 (1987-01-29) & JP 61 200979 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 5 September 1986 (1986-09-05) abstract	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0041790	A	16-12-1981	US 4257961 A	24-03-1981
			CA 1162877 A1	28-02-1984
			DE 3162097 D1	08-03-1984
			EP 0041790 A2	16-12-1981
			JP 1052392 B	08-11-1989
			JP 1572694 C	20-08-1990
			JP 57028076 A	15-02-1982
US 6201137	B1	13-03-2001	DE 19881631 T0	28-10-1999
			WO 9916762 A1	08-04-1999
			TW 396153 B	01-07-2000
JP 61200979	A	05-09-1986	JP 1903443 C	08-02-1995
			JP 6029280 B	20-04-1994

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05234

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 041 790 A (DU PONT) 16. Dezember 1981 (1981-12-16) Ansprüche 1,7 zusammen mit S. 1 Z. 8, S. 2 Z. 4 Beispiel 1	1-7
X	US 6 201 137 B1 (KUBOTA TOSHIRO ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13) comparative example 2 Spalte 1, Zeile 56-60	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 030 (C-400), 29. Januar 1987 (1987-01-29) & JP 61 200979 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 5. September 1986 (1986-09-05) Zusammenfassung	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0041790 A	16-12-1981	US 4257961 A	24-03-1981
		CA 1162877 A1	28-02-1984
		DE 3162097 D1	08-03-1984
		EP 0041790 A2	16-12-1981
		JP 1052392 B	08-11-1989
		JP 1572694 C	20-08-1990
		JP 57028076 A	15-02-1982
US 6201137 B1	13-03-2001	DE 19881631 T0	28-10-1999
		WO 9916762 A1	08-04-1999
		TW 396153 B	01-07-2000
JP 61200979 A	05-09-1986	JP 1903443 C	08-02-1995
		JP 6029280 B	20-04-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**